

日 本 国 特 許 庁

26.06.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月24日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第177970号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

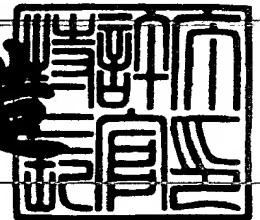
日本ゼオン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058421

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 PZ990046  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08L 9/02  
 C08L 71/03

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン  
 株式会社 総合開発センター内

【氏名】 西村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン  
 株式会社 総合開発センター内

【氏名】 藤田 茂

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン  
 株式会社 総合開発センター内

【氏名】 大川 敏男

【特許出願人】

【識別番号】 000229117  
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684  
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホース用ゴム組成物およびホース

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 45～55 重量%及び共役ジエン単量体単位 55～45 重量%を含有するニトリル系ゴム (A) と、エピハロヒドリン系ゴム (B) と、ニトリル系ゴムの架橋剤及びエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤 (C) とを含有するゴム組成物であって、(A) と (B) との総量に対する (A) の比率が 25～80 重量%であるホース用ゴム組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載のホース用ゴム組成物を架橋してなる層を有するホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニトリル系ゴムとエピハロヒドリン系ゴムとを含有するゴム組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は特定のニトリル系ゴム、エピハロヒドリン系ゴム及び特定の架橋剤を含有して成る耐燃料油透過性と耐寒性とのバランスに優れるホース用ゴム組成物に関する。また、本発明はこのホース用ゴム組成物を架橋してなる層を有するホースに関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の燃料油用ホースは、ガソリン等の燃料油が大気中に放散することを抑制する耐燃料油透過性と、 $-30^{\circ}\text{C}$ 程度以下の厳寒下でのホース特性を保持する耐寒性とに優れている必要がある。このような特性を要求される燃料油用ホースのゴム材料としては、耐燃料油透過性と耐寒性とのバランスに優れた、ニトリル系ゴム、ポリブレンド (ニトリル系ゴムと塩化ビニル樹脂 (PVC) とのブレンド)、エピハロヒドリン系ゴムなどが使用されている。

【0003】

近年、自動車の燃料排出規制の強化に伴い、さらに優れた耐燃料油透過性を有

するホースが求められるようになっている。ホースの耐燃料油透過性を高める方法としては、ホースを厚くする方法や、より耐燃料油透過性に優れたゴム材料を使用する方法などが挙げられる。しかし、ホースを厚くすることは、自動車の軽量化の動向に逆行するものであり好ましくない。そこで、より耐燃料油透過性に優れたゴム材料が求められている。

【0004】

この要求に対応するために、ニトリル系ゴムにおいては、ニトリル系ゴム中の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量を増加する方法が考えられる。しかし、この方法では耐燃料油透過性は向上するものの、一方では耐寒性が低下する問題がある。

【0005】

また、ポリブレンドにおいては、ニトリル系ゴム中の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位含有量を増加したり、ポリブレンド中のPVC比率を増加したりすると、耐燃料油透過性は向上するものの、耐寒性が低下する問題がある。さらに、PVCは、焼却処分の際、焼却温度によってはダイオキシンを発生する場合があるので、その使用を差し控える動きがある。

【0006】

また、エピハロヒドリン系ゴムにおいては、エピハロヒドリン単独重合体が耐燃料油透過性に優れているものの、さらに耐燃料油透過性を向上させるのは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記事情に鑑み、耐燃料油透過性と耐寒性とのバランスに優れたホース、および、その為のゴム材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定のニトリル系ゴム(A)、エピハロヒドリン系ゴム(B)及び特定の架橋剤(C)を含有するゴム組成物であって、(A)と(B)との比率が特定範囲にあるゴム組成物が耐燃料油透過性と耐寒

性とのバランスに優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして、本発明によれば、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位45～55重量%及び共役ジエン単量体単位55～45重量%を含有するニトリル系ゴム（A）と、エピハロヒドリン系ゴム（B）と、ニトリル系ゴムの架橋剤及びエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤（C）とを含有するゴム組成物であって、（A）と（B）との総量に対する（A）の比率が25～80重量%であるホース用ゴム組成物、および、それを架橋してなる層を有するホースが提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

ゴム組成物

本発明のホース用ゴム組成物は、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位45～55重量%及び共役ジエン単量体単位55～45重量%を含有するニトリル系ゴム（A）と、エピハロヒドリン系ゴム（B）と、ニトリル系ゴムの架橋剤及びエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤から選ばれる少なくともひとつの架橋剤（C）とを含有するゴム組成物であって、（A）と（B）との総量に対する（A）の比率が25～80重量%である。

【0011】

ニトリル系ゴム（A）

本発明で使用するニトリル系ゴム（A）は、 $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含有する重合体である。

$\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位を構成する為の $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体は、特に限定されないが、その具体例としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。中でもアクリロニトリルが、耐燃料油透過性の点から好ましい。

【0012】

ニトリル系ゴム（A）中の $\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含

有量の下限は45重量%、好ましくは47%重量、上限は55重量%、好ましくは53重量%である。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位の含有量が過度に少ない場合は耐燃料油透過性が低下し、過度に多い場合は耐寒性が低下する。

## 【0013】

共役ジエン単量体単位を構成する為の共役ジエン単量体は、特に限定されないが、その具体例としては1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。中でも1,3-ブタジエンが、耐寒性の点から好ましい。

## 【0014】

ニトリル系ゴム(A)中の共役ジエン単量体単位の含有量の下限は45重量%、好ましくは47重量%、上限は55重量%、好ましくは53重量%である。共役ジエン単量体単位の含有量が過度に少ないと耐寒性が低下し、過度に多いと耐燃料油透過性が低下する。

## 【0015】

本発明で使用するニトリル系ゴムには、その他の単量体単位が含有されていてもよい。

その他の単量体単位を構成する単量体としては、 $\alpha$ -オレフィン単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、ビニル芳香族単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和アルコールのカルボン酸エステル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ケトン単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和エーテル単量体などが挙げられる。

## 【0016】

$\alpha$ -オレフィン単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどが挙げられる。

## 【0017】

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などのモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの多価カ

ルボン酸類；フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノエチルエステルなどの多価カルボン酸の部分エステル類；が挙げられる。

#### 【0018】

$\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレートなどのアルキルエステル類；メトキシエチルアクリレート、メトキエトキシエチルアクリレートなどのアルコキシ置換アルキルエステル類；シアノメチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、2-エチル-6-シアノヘキシルアクリレートなどのシアノ置換アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートなどのヒドロキシ置換アルキルエステル類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ置換アルキルエステル類；N，N'-ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアミノ置換アルキルエステル類；1，1，1-トリフルオロエチルアクリレートなどのハロゲン置換アルキルエステル類；マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸ジブチルエステル、イタコン酸ジブチルエステルなどの多価カルボン酸の完全エステル類；などが挙げられる。

#### 【0019】

$\alpha$ ， $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N'-ジメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N，N'-ジメチロールアクリルアミドなどが挙げられる。

#### 【0020】

ビニル芳香族単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ブトキシスチレン、フェノキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニルサリチル酸、アミノスチレン、シアノスチレン、ニトロスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレンなどが挙げられる。

#### 【0021】

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和アルコールのカルボン酸エステル単量体としては、酢酸ビニル、イソプロペニルアセテート、ビニルベンゾエート、クロロ酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0022】

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ケトン単量体としては、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトンなどが挙げられる。

【0023】

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和エーテル単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0024】

上記の他、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジンなどの単量体が挙げられる。

【0025】

ニトリル系ゴム(A)中の、その他の単量体単位の含有量の上限は好ましくは10重量%、より好ましくは6重量%である。この含有量が過度に多い場合は、ホースの高温での長期使用において、伸びが低下して、亀裂が発生したり破断したりする。

【0026】

ニトリル系ゴム(A)のムーニー粘度( $ML_{1+4}$ , 100℃)は、特に限定されないが、好ましくは25以上、より好ましくは35以上、特に好ましくは45以上、好ましくは140以下、より好ましくは120以下、特に好ましくは100以下である。ムーニー粘度が過度に高い場合や過度に低い場合、加工性が低下する。

【0027】

エピハロヒドリン系ゴム(B)

本発明で使用されるエピハロヒドリン系ゴム(B)は、エピハロヒドリン単量体単位からなる単独又は共重合体、または、エピハロヒドリン単量体単位とエビ



ハロヒドリン単量体単位以外のその他の単量体単位からなる共重合体である。エピハロヒドリン系ゴム (B) は、不飽和エポキシド単量体単位を含有した共重合体であることが、機械的強度などの点から好ましい。

## 【0028】

エピハロヒドリン単量体単位を構成する為のエピハロヒドリン単量体は、エチレンオキシドの水素原子をハロメチル基で置換した化合物であり、その具体例としてはエピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、 $\beta$ -メチルエピクロロヒドリンなどが挙げられる。エピハロヒドリン単量体は2種以上を組み合わせて使用してもよい。中でも、エピクロロヒドリンが入手の容易さなどの点から好ましい。エピハロヒドリン系ゴム (B) 中のエピハロヒドリン単量体単位の含有量は、通常、40モル%以上である。

## 【0029】

エピハロヒドリン単量体単位以外のその他の単量体単位を構成する為の単量体としては、アルキレンオキシドや不飽和エポキシドなどが挙げられる。

アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシイソブタン、2, 3-エポキシブタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、1, 2-エポキシエイコサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロドデカン、スチレンオキシドなどが挙げられる。アルキレンオキシドは2種以上を組み合わせて使用してもよい。中でも、エチレンオキシドとプロピレンオキシドが入手の容易さなどの点から好ましい。

## 【0030】

不飽和エポキシドとしては、ジエンモノエポキシド類、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物のグリシジルエーテル類、カルボン酸含有  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物のグリシジレステル類などが挙げられる。

## 【0031】

ジエンモノエポキシド類としては、ブタジエンモノエポキシド、クロロプレン

モノエポキシド、4, 5-エポキシ-2-ペンテン、エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロドデカジエンなどが挙げられる。

#### 【0032】

$\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物のグリシジルエーテル類としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサングリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

#### 【0033】

カルボン酸含有  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物のグリシジルエステル類としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル-4-ヘプテネート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステルなどが挙げられる。

#### 【0034】

これらの不飽和エポキシドは、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中では、アリルグリシジルエーテルとグリシジルメタクリレートが入手の容易さなどの点から好ましい。

#### 【0035】

エピハロヒドリン系ゴムのムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ ,  $100^{\circ}C$ ) は、特に限定されないが、好ましくは30以上、より好ましくは40以上、好ましくは140以下、より好ましくは90以下である。ムーニー粘度が過度に高い場合や過度に低い場合は、加工性が低下する。

#### 【0036】

本発明のホース用ゴム組成物におけるニトリル系ゴム (A) の比率は、ニトリル系ゴム (A) とエピハロヒドリン系ゴム (B) の総量に対して、下限が25重量%、好ましくは35重量%、より好ましくは45重量%、上限が80重量%、好ましくは75重量%、より好ましくは70重量%である。ニトリル系ゴム (A) の比率が過度に少ない場合は耐燃料油透過性が低下し、過度に多い場合は耐寒性が低下する。

## 【0037】

本発明のホース用ゴム組成物は、必須成分として、ニトリル系ゴムの架橋剤及びエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤(C)を使用する。ニトリル系ゴムの架橋剤を使用することが、機械的強度の点から好ましい。ニトリル系ゴムの架橋剤とエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤とを併用することがより好ましい。

## 【0038】

ニトリル系ゴムの架橋剤

ニトリル系ゴムの架橋剤としては、硫黄系架橋剤及び有機過酸化物系架橋剤などが挙げられる。中でも、硫黄系架橋剤がゴム組成物の貯蔵安定性や成形加工性などの点から好ましい。

## 【0039】

硫黄系架橋剤としては、特に限定されないが、硫黄や硫黄供与性化合物が挙げられる。硫黄供与性化合物としては、例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィドなどが挙げられる。中でも、硫黄が好ましい。

## 【0040】

硫黄系架橋剤の使用量は、(A)及び(B)の総量100重量部に対する使用量(以下における配合剤の使用量についても同様であり、p h rと記す。)として、下限が0.1 p h r、好ましくは0.3 p h r、上限が10 p h r、好ましくは7 p h rである。

## 【0041】

硫黄系架橋剤には、架橋促進剤や架橋助剤を併用できる。

架橋促進剤としては、ニトリル系ゴムにおいて従来から使用されている架橋促進剤を使用できる。好ましい架橋促進剤としては、チウラム系促進剤、チアゾール系促進剤、スルフェンアミド系促進剤などが挙げられる。

## 【0042】

チウラム系促進剤としては、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメ

チルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなど挙げられる。チアゾール系促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィドなどが挙げられる。スルフェンアミド系促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどが挙げられる。これらの架橋促進剤は2種以上を組み合わせ使用してもよい。架橋促進剤の使用量は好ましくは12 phr以下、より好ましくは10 phr以下である。

## 【0043】

架橋助剤としては、脂肪酸、脂肪酸金属塩、金属酸化物などが挙げられる。脂肪酸としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸などが挙げられる。脂肪酸金属塩としては、前記脂肪酸の亜鉛塩などが挙げられる。脂肪酸及び脂肪酸金属塩の使用量は、好ましくは5 phr以下、より好ましくは3 phr以下である。金属酸化物としては、酸化亜鉛や酸化マグネシウムなどが挙げられる。金属酸化物の使用量は、好ましくは15 phr以下、より好ましくは10 phr以下である。

## 【0044】

有機過酸化物系架橋剤としては、特に限定されないが、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3,1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,3-ジ(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどが挙げられる。

## 【0045】

これらの有機過酸化物系架橋剤を2種類以上組み合わせて使用することもできる。有機過酸化物系架橋剤の使用量の下限は0.1 phr、好ましくは0.2 phrであり、上限は10 phr、好ましくは5 phrである。

## 【0046】

有機過氧化物系架橋剤には、架橋助剤として、分子内に少なくとも2つの架橋性の不飽和結合を有する化合物を使用できる。その具体例としては、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、N, N-*m*-フェニレンジマレイミド、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、液状ビニルポリブタジエンなどが挙げられる。これらの架橋助剤を2種類以上組み合わせて使用することもできる。有機過氧化物系架橋剤と共に使用する架橋助剤の使用量の上限は好ましくは10 phr、より好ましくは5 phrである。

## 【0047】

エピハロヒドリン系ゴムの架橋剤

エピハロヒドリン系ゴムの架橋剤としては、チオウレア類、トリアジン類、キノキサリン類、アミン類などが挙げられる。中でも、チオウレア類及びトリアジン類が、架橋特性の点から好ましい。

## 【0048】

チオウレア類としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア、ジブチルチオウレア、ジラウリルチオウレア、トリメチルチオウレア、ジフェニルチオウレアなどが挙げられる。中でも、エチレンチオウレアが好ましい。

## 【0049】

トリアジン類は、少なくとも2つのメルカプト基で置換されたトリアジン化合物であり、又、炭素数1～10よりなるアルキル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基などの置換基を有することができる。トリアジン類としては、2, 4, 6-トリメルカプト-*s*-トリアジン、2-メチル-4, 6-ジメルカプト-*s*-トリアジン、2-エチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-*s*-トリアジン、2-ジエチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-*s*-トリアジンなどが挙げられる。中でも、2, 4, 6-トリメルカプト-*s*-トリアジンが好ましい。

## 【0050】

キノキサリン類は、2, 3-ジメルカプトキノキサリン化合物、または、キノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート化合物であり、炭素数1～4よりなるア

ルキル基の置換基を有することができる。キノキサリン類としては、2, 3-ジメルカプトキノキサリン、キノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、6-メチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、6-イソプロピルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネート、5, 8-ジメチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネートなどが挙げられる。

## 【0051】

アミン類は、炭素数2~20を有する多価アミン化合物であり、具体例として、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメイト、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カーバメイトなどが挙げられる。

## 【0052】

エビハロヒドリン系ゴムの架橋剤の使用量の下限は0.1 phr、好ましくは0.2 phrであり、上限は8 phr、好ましくは5 phrである。

## 【0053】

エビハロヒドリン系ゴムの架橋剤には、受酸剤や架橋促進剤を併用することができる。

受酸剤としては、周期律表第II族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、珪酸塩、硼酸塩、メタ硼酸塩、亜磷酸塩；周期律表第IVA族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜磷酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩；一般式 $Mg_X Al_Y (OH)_{2X+3Y-2} CO_3 \cdot wH_2O$ （但し、Xは1~10の数、Yは1~5の数、wは実数を表す。）で示されるハイドロタルサイト類；などが挙げられる。

## 【0054】

受酸剤の具体例としては、特に限定されないが、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、メタ硼酸マグネシウム、メタ硼酸カルシウム、メタ硼酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸錫、フタル酸カルシウム、亜磷酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化錫、塩基性

亜磷酸錫、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3$ 、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ などが挙げられる。受酸剤の使用量の上限は好ましくは20 phr、より好ましくは15 phrである。

## 【0055】

架橋促進剤は、解離恒数  $P K a$  [小竹無二雄監修、大有機化学 別巻2 (有機化学定数便覧)、第585～613頁 (朝倉書店)] が7以上の有機塩基、 $P K a$  が7以上の有機塩基を発生し得るこれら有機塩基の塩、 $P K a$  が7以上の有機酸塩などが挙げられる。

## 【0056】

有機塩基としては、炭素数1～20よりなる脂肪族、芳香族炭化水素のアミン類、炭素数1～10よりなるアルキル基、アリール基などの置換基を有することができるグアニジン類及び炭素数3～20よりなる含窒素環状化合物などが挙げられる。

## 【0057】

有機塩基の具体例としては、特に限定されないが、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、ピペリジン、ピロリジン、1, 8-ジアザ-ビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU)、N-メチルモルホリンなどが挙げられる。中でも、ジフェニルグアニジンや1, 8-ジアザ-ビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7が好ましい。

有機塩基の塩としては、前記有機塩基の炭酸塩、フェノール塩、塩酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩などが挙げられる。

## 【0058】

有機酸塩としては、ジチオカルバミン酸類のナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩、ピペリジン塩などが挙げられる。ジチオカルバミン酸類は、炭素数1～10よりなるアルキル基、アリール基などで置換されたジチオカルバミン酸化合物であり、具体例として、ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸、ジブチルジチオカルバミン酸、エチルフェニルジチオカルバミン酸、ジベン

ジルジチオカルバミン酸などが挙げられる。架橋促進剤の使用量の上限は好ましくは 8 p h r、より好ましくは 5 p h r である。

#### 【0059】

##### その他配合物

本発明のホース用ゴム組成物には、前記成分以外に、補強性充填剤、充填剤、可塑剤、老化防止剤、架橋遅延剤および加工助剤などを添加することができる。

補強性充填剤としては、カーボンブラック、シリカなどが挙げられる。

充填剤としては、炭酸カルシウム、クレー、タルクなどが挙げられる。

可塑剤としては、ジー（ブトキシエトキシエチル）アジペート、ジー（2-エチルヘキシル）アジペート、ジー（2-エチルヘキシル）フタレートなどが挙げられる。

老化防止剤としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合体、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなどが挙げられる。

架橋遅延剤としては、N-シクロヘキシルチオフタルイミド、無水フタル酸、アセチルサリチル酸などが挙げられる。

加工助剤としては、ソルビタンモノステアレートなどが挙げられる。

これらの使用量は、加工条件、架橋物に要求される種々の性能を満足させるよう適宜選定される。

#### 【0060】

本発明のホース用ゴム組成物の調製方法は、特に限定されないが、例えば、ニトリル系ゴム（A）と、エピハロヒドリン系ゴム（B）と、ニトリル系ゴムの架橋剤及びエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤（C）と、その他の配合剤とを、オープンロール、バンバリーミキサー、インターナルミキサーなどの混練機を用いて混合する方法が挙げられる。

#### 【0061】

本発明のホース用ゴム組成物における各成分の混合順序は、特に限定されないが、予めニトリル系ゴム（A）とエピハロヒドリン系ゴム（B）を混合した後、



各配合成分を適宜添加して混合する方法、各ゴム成分に各種配合成分を適宜添加して、それぞれ混合した後、得られた各ゴム組成物を混合する方法などが挙げられる。

## 【0062】

本発明のホース用ゴム組成物は、架橋した際に、適度なゴムの硬さを有することが好ましい。架橋した際のゴムの硬さは、JIS A硬さで、好ましくは40°以上、より好ましくは50°以上、特に好ましくは60°以上、好ましくは95°以下、より好ましくは90°以下、特に好ましくは85°以下である。ゴムの硬さが過度に低い場合、ホースと継手金具との接続不良、ホースの屈曲部で折れ曲がることによるホース内の流体の流れの閉塞などの問題が生ずる場合がある。ゴムの硬さが過度に高い場合、ホースの剛性が高まることによる装着性の悪化などの問題が生ずる場合がある。ゴムの硬さは、ゴム組成物に使用する架橋剤、架橋助剤、補強性充填剤、充填剤や可塑剤などの種類や使用量を適宜選定して調整することができる。

## 【0063】

ホース

本発明のホースは、本発明のホース用ゴム組成物を架橋してなる層を有する。本発明のホースは、ホース全体が本発明のホース用ゴム組成物を架橋してなる層で構成されるか、又は、ホースを構成する層の少なくとも1層が本発明のホース用ゴム組成物を架橋してなる層で構成される。

## 【0064】

本発明のホースを本発明のホース用ゴム組成物を架橋してなる層で構成するには、本発明のホース用ゴム組成物をホース状に成形した後、架橋を行う。

## 【0065】

本発明のホース用ゴム組成物をホース状に成形する為には、ホースの構造や形状にあわせて、種々の成形方法が採用される。ホースの成形方法としては、特に限定されないが、例えば、1軸や多軸の押出機を使用して直接ホース状に成形する方法や、射出成形機、押出ブロー成形機、トランスファー成形機、プレス成形機などを使用して金型で成形する方法などが挙げられる。

本発明のホースを成形する条件としては、構成するゴム組成物が架橋反応により成形性が悪化しない程度の、成形温度と成形時間が適宜選定される。

## 【0066】

本発明のホースを構成するゴム組成物を架橋する条件としては、そのゴム組成物の架橋特性に合わせて、適切な架橋温度と架橋時間が選定される。通常、約100～250℃の架橋温度で、約数分～10時間架橋する。

## 【0067】

ゴム組成物を架橋する為の加熱方法としては、加圧高温水蒸気加熱、高温空気加熱、高温共溶融塩加熱や高周波加熱などの方法が挙げられる。また、電熱などにより金型を加熱してゴム組成物を加熱したり、射出成形機においては、射出ノズルをゴム組成物が通過する際の自己せん断発熱を利用してゴム組成物を加熱する方法などが採用できる。通常、ホース状成形物を耐圧缶内に挿入し、加圧高温水蒸気にて加熱する方法が採用される。

## 【0068】

本発明のホースは、ホースに要求される種々の性能を満足させる為に、その他のゴム組成物を架橋してなる層や耐油性の樹脂からなる層を有していてもよい。

その他のゴム組成物を構成するゴムとしては、ニトリル系ゴム、水素化ニトリル系ゴム、エピハロヒドリン系ゴム、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、アクリル系ゴム、フッ素系ゴムなどが挙げられる。その他のゴム組成物は、その他のゴム組成物を構成するそれぞれのゴムに最適な架橋剤、架橋助剤やその他の配合物が適宜選定され調製される。

## 【0069】

耐油性の樹脂としては、フッ素樹脂、フッ素系熱可塑性エラストマー、ナイロン樹脂、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

## 【0070】

本発明のホースは、耐圧性を向上する為に、天然繊維、化学繊維、金属線などで構成される補強層を有していてもよい。天然繊維としては、綿や麻などが挙げ

られる。化学繊維としては、レーヨン、ビニロン、ナイロン、ポリエステルやポリプロピレンなどが挙げられる。金属線としては、ステンレス線や鋼鉄線などが挙げられる。

#### 【0071】

本発明のホースが多層構造からなり、異なる種類の成分で構成される層界面を有する場合、層間の結合力を向上する為に、層間に特殊な接着剤を塗布したり、接着改良助剤をゴム組成物に添加することができる。

#### 【0072】

多層構造からなるホースに成形する為には、同じ成形方法を複数回使用したり、各種の成形方法を組み合わせた成形方法を採用することもできる。例えば、第1の押出機でマンドレル外周部に円筒状のゴム組成物最内層を成形した後、ゴム組成物外周面にポリエステル繊維からなる補強層を成形し、さらに、第2の押出機でゴム組成物最外層を被覆して、多層構造ホースを成形する方法がある。

#### 【0073】

本発明のホースは、耐燃料透過性と耐寒性とのバランスに優れる架橋してなる層を有する。その為、ガソリン、灯油、軽油などの燃料液体や燃料蒸気がホース層を透過して大気中に放散する量を抑制し、低温での使用に耐え得る特徴を有する。

#### 【0074】

本発明のホースは、燃料油用、燃料ガス用、潤滑油用、エアー用などのホースとして使用できる。特に、 $-30^{\circ}\text{C}$ 程度以下の低温でのホース特性が要求される、自動車部品として使用されるホースに好適である。

#### 【0075】

自動車部品として使用されるホースとしては、燃料系、ブレーキ系、パワーステアリング系、制御系、エアコン系、吸気系、オイル冷却系、クラッチ系及びサスペンション系の部位に使用される各種ホースがある。

#### 【0076】

燃料系にはフューエルホースやフューエルイントレットホースなどが、ブレーキ系には油圧ブレーキホースやバキュームブレーキホースなどが、パワーステア

リング系には高圧パワーステアリングホースやサクションホースなどが、制御系にはベンチレーションホースやバキュームセンシングホースなどが使用されている。本発明のホースは、上記のホースの中でも、優れた耐燃料透過性が要求される、フューエルホースやフューエルイントレットホースとして特に好適である。

【0077】

#### 【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

#### （実施例1）

#### 〔ゴム組成物の調製〕

ニトリル系ゴムA1を50重量部、エピハロヒドリン系ゴムB1を50重量部、カーボンブラック（旭カーボン社（株）製、旭#60）30重量部、ステアリン酸1.0重量部、可塑剤（モートンインターナショナル製、Thiokol TP-95）10重量部、酸化亜鉛（堺化学工業製、亜鉛華1号）5重量部、受酸剤：酸化マグネシウム（協和化学工業（株）製、キョーワマグ150）1.5重量部をバンバリーミキサーを用いて混練した。得られた混練物とニトリル系ゴムの架橋剤C1（硫黄）1.0重量部、架橋促進剤（大内新興化学工業（株）製、ノクセラ-DM）1.0重量部、及びエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤C2（川口化学製 アクセル22（エチレンチオウレア））2.0重量部とを、オープンロールを用いて混合してゴム組成物を調製した。

【0078】

#### 〔架橋ゴムシートの作成と引張り試験〕

得られたゴム組成物を、160℃の熱盤プレス機を用いて、45分間架橋させて、厚さが2mmの架橋ゴムシートを得た。架橋ゴムシートは、JIS K6301試験法に従い、引張強度、破断伸び、硬さを測定した。結果を表1に示す。

【0079】

#### 〔架橋ゴムシートの耐燃料油透過性試験〕

架橋ゴムシートの耐燃料油透過性を以下のように測定した。空容積100mlのアルミ製カップに、試験用燃料油C（イソオクタン／トルエン＝50／50容

積比) 50 ml を入れ、カップ開放端に、直径 61 mm の円板状に切り取った架橋ゴムシートを、締め具で固定した。これを、23℃恒温槽内に、架橋ゴムシート側が下になるように、カップをふせて放置した。24時間毎に、当該カップ全体の重量を測定し、単位時間当たりの燃料油減量が一定になるまで測定を続けた。試験用燃料油が接液している架橋ゴムシート面積、架橋ゴムシート厚みと単位時間から燃料油透過量を求めた。架橋ゴムシートで測定した燃料油透過量を表 1 に示す。燃料油透過量が小さいほど耐燃料油透過性に優れている。

## 【0080】

## 〔架橋ゴムシートの耐寒性試験〕

架橋ゴムシートの耐寒性は、低温衝撃ぜい化試験によって測定した。低温衝撃ぜい化試験は、JIS K6301 試験法に従い実施した。各架橋ゴムシートの低温衝撃ぜい化温度を表 1 に示す。低温衝撃ぜい化温度が低いほど耐寒性に優れている。

## 【0081】

## 〔ホースの製造〕

単軸押出機を用いて、ゴム組成物を、内径 10 mm、肉厚 2.0 mm のチューブ状に成形した。チューブ状成形物に、外径が 10 mm の金属製マンドレルを挿入し、これを耐圧缶内に入れ、加圧水蒸気加熱により、160℃の温度で45分間架橋した。その後、金属製マンドレルを引き抜いて、単層構造の円筒状ホースを得た。

## 【0082】

## 〔ホースの耐燃料油透過性試験〕

ホースの耐燃料油透過性は以下のように測定した。まず、200 mm の長さに切断したホースの一方の端部に、径 10 mm、長さ 20 mm の金属棒を挿入しテフロンテープで密封した。他方の開放端部より、試験用燃料油 C 12 ml をホース内に注入した後、同様に密封した。これを、23℃恒温槽内に48時間放置し、処理前後の重量変化から燃料油透過量を求めた。結果を表 1 に示す。燃料油透過量が小さい方が、耐燃料油透過性に優れている。

## 【0083】

## 〔ホースの耐寒性試験〕

ホースの耐寒性は以下のように測定した。まず、200mm長さに切断したホースを、所定温度の低温恒温槽内に2時間放置した後、所定温度のまま、90°折り曲げを実施した。処理後、亀裂の発生の有無を調べた。測定温度は、-30℃と-35℃の2点で実施した。結果を表1に示す。亀裂の発生がないものを○、亀裂の発生があるものを×で表示する。より低温で、亀裂の発生がないホースが、耐寒性に優れている。

【0084】

(実施例2～4、比較例1～3)

表1に示す配合以外は実施例1と同様に実験を行った。結果を表1に示す。

【0085】

比較例1は、ニトリル系ゴムのアクリロニトリル含量が本発明の範囲の下限より少ないニトリル系ゴムA3を使用した為、実施例1に比べ、耐燃料油透過性に著しく劣っている。

比較例2は、ニトリル系ゴムの比率を本発明の範囲の上限より多くした為、実施例1に比べ、耐寒性に著しく劣っている。

比較例3は、ニトリル系ゴムの比率を本発明の範囲の下限より少なくした為、実施例1に比べ、耐燃料油透過性に著しく劣っている。

【0086】

これに対して、実施例1～4の本発明のホース用ゴム組成物及びそれを架橋してなる層を有するホースは、耐燃料油透過性と耐寒性のバランスに優れている。

【0087】

【表1】

表 1

配合及び特性	アクリロニトリル 含量 (重量%)	実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
ニトリル系ゴムA1 (1)	53	50	—	—	40	—	90	10
ニトリル系ゴムA2 (2)	50	—	60	70	—	—	—	—
ニトリル系ゴムA3 (3)	42.5	—	—	—	—	50	—	—
エビハロヒドリン系ゴムB1 (4)	—	50	—	30	—	50	10	90
エビハロヒドリン系ゴムB2 (5)	—	—	40	—	60	—	—	—
ニトリル系ゴムの架橋剤C1: 硫黄	—	1	1	1.5	1	1	1	1
架橋促進剤 (6)	—	1	1	1.5	1	1	1	1
受酸剤: 酸化マグネシウム (7)	—	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1.5	1.5
エビハロヒドリン系ゴムの架橋剤C2 (8)	—	2	2	—	—	2	2	2
エビハロヒドリン系ゴムの架橋剤C3 (9)	—	—	—	—	0.5	—	—	—
架橋ゴムシート 特性	燃料油透過量 ( $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )	195	205	214	225	365	190	345
	低温衝撃ぜい化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	-28	-27	-27	-32	-32	-18	-34
	引張強度 (MPa)	15.2	15.6	15.7	14.8	14.4	17.5	14.3
	破断伸び (%)	290	310	350	330	320	340	530
	硬さ (JIS A)	69	71	70	71	68	72	69
ホース 特性	ホースの燃料油透過量 ( $\text{g}/\text{day}$ )	0.25	0.29	0.32	0.34	0.64	0.23	0.59
	ホースの耐寒性試験: $-30^{\circ}\text{C}$	○	○	○	○	○	×	○
	ホースの耐寒性試験: $-35^{\circ}\text{C}$	○	○	○	○	○	×	○

【0088】

(注)

- (1) 日本ゼオン(株)製 Nipol DN002 (アクリロニトリル含量: 53重量%、 $ML_{1+4}$ , 100℃: 50)
- (2) 日本ゼオン(株)製 Nipol DN003 (アクリロニトリル含量: 50重量%、 $ML_{1+4}$ , 100℃: 78)
- (3) 日本ゼオン(株)製 Nipol DN101L (アクリロニトリル含量: 42.5重量%、 $ML_{1+4}$ , 100℃: 60)
- (4) 日本ゼオン(株)製 Gechron 3100 (エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル3元共重合体、 $ML_{1+4}$ , 100℃: 70)
- (5) 日本ゼオン(株)製 Gechron 1100 (エピクロロヒドリン-アリルグリシジルエーテル2元共重合体、 $ML_{1+4}$ , 100℃: 58)
- (6) 大内新興化学工業(株)製 ノクセラーDM (ジベンゾチアジリジルスルフィド)
- (7) 協和化学工業(株)製 キョーワマグ150 (酸化マグネシウム)
- (8) 川口化学(株)製 アクセル22 (エチレンチオウレア)
- (9) 三協化成(株)製 (2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン)

【0089】

【発明の効果】

本発明によれば、耐燃料油透過性の耐寒性のバランスに優れるホース用ゴム組成物と、そのゴム組成物を架橋してなる層を有するホースが提供される。本発明のホースは、自動車の燃料油用ホースとして好適である。



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 耐燃料油透過性と耐寒性のバランスに優れるホース用ゴム組成物、および、自動車の燃料油用に好適なホースを提供する。

【解決手段】  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体単位 45~55 重量% 及び共役ジエン単量体単位 55~45 重量% を含有するニトリル系ゴム (A) と、エピハロヒドリン系ゴム (B) と、ニトリル系ゴムの架橋剤及びエピハロヒドリン系ゴムの架橋剤から選ばれる少なくとも 1 種の架橋剤 (C) とを含有するゴム組成物であって、(A) と (B) との総量に対する (A) の比率が 25~80 重量% であるホース用ゴム組成物、および、それを架橋してなる層を有するホース。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第177970号
受付番号	59900603298
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年 7月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 6月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏 名 日本ゼオン株式会社



2  
1  
7  
1

2  
1  
7  
1